

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-12503

(43)公開日 平成10年(1998)1月16日

(51)Int.Cl.⁶

H 0 1 G 9/058

識別記号

庁内整理番号

F I

H 0 1 G 9/00

技術表示箇所

3 0 1 A

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平8-167259

(22)出願日 平成8年(1996)6月27日

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 半田 晴彦

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 野本 進

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 野中 誠治

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74)代理人 弁理士 東島 隆治 (外1名)

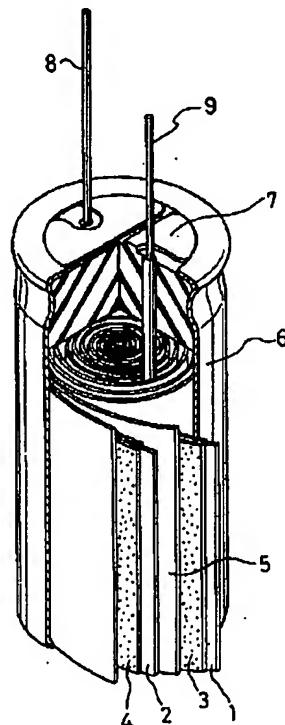
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 分極性電極、その製造方法、および電気二重層キャパシタ

(57)【要約】

【課題】 容量や抵抗など特性の安定した電気二重層キャパシタを与える分極性電極を提供することを目的とする。

【解決手段】 加水分解、脱水または縮重合により金属酸化物となる金属化合物の溶液に活性炭および導電剤を分散させスラリーを作製し、これに集電体を浸漬して金属酸化物の前駆体となる湿潤ゲルを含む混合物を被覆し、この混合物を乾燥し、熱処理することにより湿潤ゲルを乾燥ゲル化またはガラス化して分極性電極を製造する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 活性炭、導電剤、および無機ガラスまたは無機乾燥ゲルからなる分極性電極。

【請求項2】 無機ガラスまたは無機乾燥ゲルが、Si、Ge、Ti、Zr、B、Al、およびPからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素を含む酸化物である請求項1記載の分極性電極。

【請求項3】 加水分解または縮重合により金属酸化物となる金属化合物を溶媒に溶解させる工程、得られた溶液に活性炭および導電剤を分散させスラリーを作製する工程、前記スラリーに集電体を浸漬し、集電体に活性炭と導電剤および金属酸化物の前駆体となる湿潤ゲルから構成される混合物を被覆する工程、および前記混合物を乾燥し、熱処理することによって湿潤ゲルを乾燥ゲル化またはガラス化することを特徴とする分極性電極の製造方法。

【請求項4】 加水分解または縮重合により金属酸化物となる金属化合物を溶媒に溶解させる工程、得られた溶液に活性炭および導電剤を分散させスラリーを作製する工程、前記スラリーに集電体を浸漬し、これを作用極とし、対極との間に直流負荷を与えることによって、集電体に活性炭と導電剤および金属酸化物の前駆体となる湿潤ゲルからなる混合物を被覆する工程、および前記混合物を乾燥し、熱処理することによって湿潤ゲルを乾燥ゲル化またはガラス化することを特徴とする分極性電極の製造方法。

【請求項5】 請求項1または2記載の分極性電極の一对を電解質層を介して対向させた電気二重層キャパシタ。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】この発明は、分極性電極と電解液との界面に生じる電気二重層を利用した電気二重層キャパシタ、特にその分極性電極およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】電気二重層キャパシタは、現在3V程度までの充電が可能な大容量コンデンサとして、マイクロコンピュータ、メモリ、タイマー等のバックアップ用電源に用いられている。この電気二重層キャパシタには、プロピレンカーボネートなどの有機溶媒にテトラエチルアンモニウム塩などの電解質を溶解した有機溶液系の電解液を用いたものと、硫酸水溶液などの水溶液系の電解液を用いたものがある。

【0003】電気二重層キャパシタ、例えば有機溶液系の電解液を用いたものの分極性電極の製造方法を説明する。集電体には、厚さ20～50μmのアルミエッチド箔が用いられる。また、分極性電極は、活性炭粉末に結合剤及び導電剤としてセルロース及びアセチレンブラックをそれぞれ混合した混合粉末が用いられる。そして、

この混合粉末を、以下のようにスラリー状に調製して、ディップ法により、集電体上に分極性電極を製膜する。混合粉末は、例えば粒径5μmのフェノール樹脂系の活性炭粉末、カルボキシメチルセルロースのアンモニウム塩、及びアセチレンブラックを10:1.2:2の重量比に混合したものを用いる。この混合粉末に対して重量比で約3倍量のメタノールと約5倍量の水とを加えてスラリー状の混合溶液を調製する。そして、例えば厚さ20μmのアルミエッチド箔を集電体として、この混合溶液に所定の時間浸して、集電体上に分極性電極を製膜する。その後、室温で乾燥し、所定の大きさに切断して電極体を得る。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】従来の電気二重層キャパシタでは、集電体との密着性を保持するために分極性電極に結合剤として、セルロース等の有機系結合剤を用いている。このため、長期間繰り返し充放電を行うと、有機結合剤の分解によりガスを発生するなど電極の劣化が生じ、耐電圧、キャパシタ容量等の特性が低下してしまう。本発明は、容量や抵抗等の特性の安定した電気二重層キャパシタを与える分極性電極を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の分極性電極は、活性炭、導電剤、および無機ガラスまたは無機乾燥ゲルから構成される。本発明の分極性電極の製造方法は、加水分解または縮重合により金属酸化物となる金属化合物を溶媒に溶解させる工程、得られた溶液に活性炭および導電剤を分散させスラリーを作製する工程、前記スラリーに集電体を浸漬し、集電体に活性炭と集電剤および金属酸化物の前駆体となる湿潤ゲルから構成される混合物を被覆する工程、および前記混合物を乾燥し、熱処理することによって湿潤ゲルを乾燥ゲル化またはガラス化する工程を有する。また、本発明の分極性電極の製造方法は、前記の金属化合物の溶液に活性炭および導電剤を分散させたスラリーに集電体を浸漬し、これを作用極とし、対極との間に直流負荷を与えることによって、集電体に活性炭と導電剤および金属酸化物の前駆体となる湿潤ゲルからなる混合物を被覆する工程、および前記混合物を乾燥し、熱処理することによって湿潤ゲルを乾燥ゲル化またはガラス化する工程を有する。上記の構成によれば、結合剤が無機乾燥ゲルまたは無機ガラスであるため、電気二重層キャパシタの動作時に分極性電極体の劣化が抑制される。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明の分極性電極を構成する活性炭としては、粉末状、顆粒状、または繊維状のものが用いられる。また、無機ガラスまたは無機乾燥ゲルは、Si、Ge、Ti、Zr、B、Al、およびPからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素を含む酸化物で構

成するのが好ましい。

【0007】無機ガラスまたは無機乾燥ゲルは、上記のように加水分解または縮重合により金属酸化物となる金属化合物から作製する。すなわち、前記金属化合物を溶媒、好ましくは水を含む溶媒に溶解して溶液を作製し、これに活性炭および導電剤を分散してスラリーを作製する。このスラリーに集電体を浸漬することにより、前記金属化合物が加水分解または縮重合により酸化物の前駆体となる湿潤ゲルとなり、これが活性炭および導電剤を包含して集電体に被覆され、この被覆層を乾燥し、熱処理することにより、前記湿潤ゲルを乾燥ゲル化またはガラス化するのである。

【0008】詳細に説明すると、溶媒に溶解した金属化合物は、スラリー中の水および空気中の水分を吸収することにより、加水分解する。その後、脱水を伴う縮重合反応が起こる。この加水分解、縮重合反応によりスラリー中に重合体粒子が生成してゾルができる。縮重合がさらに進むと、スラリーの粘度が高くなり、やがてゲル化する。このゲル化を抑制するため、溶液の水分量や温度を制御したり、錯形成剤を添加したりする必要がある。このスラリーに浸漬した集電体を室温、空气中に放置すると、ゲル化が進行し、湿潤ゲルとなる。この湿潤ゲルを250～450℃で熱処理すると、残存している微量の溶媒の蒸発や未反応のアルコキシ基などの有機物の燃焼が起こり、乾燥ゲルとなる。さらに高い温度、500℃以上で熱処理すると、ゲルの細孔が消失し、ガラス状態となる。

【0009】金属化合物の代表的なものは、金属アルコキシドであるが、この他塩化物、酢酸塩、シュウ酸塩なども用いられる。Si以外の金属アルコキシドは、加水分解速度が早く、すぐにゲル化してしまうため、アセチルアセトンなどのβ-ジケトン類やエタノールアミン類で金属錯イオンを形成させることにより安定化させて使用するのが好ましい。また、酸化リン(P₂O₅)や酸化硼素(B₂O₃)は、耐湿性が悪く、実使用上難点がある。そこで、これらは、例えば、SiO₂-B₂O₃、SiO₂-Al₂O₃-P₂O₅、SiO₂-B₂O₃-MgOのように多成分系にするのが好ましい。

【0010】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明する。図1は本発明による電気二重層キャパシタを示す。1、2は集電体であり、それらの表面には分極性電極3、4が形成されている。5はセパレータである。分極性電極3、4を形成した集電体1、2を両者間に介在させたセパレータ5とともに渦巻き状に捲回し、電解液を含浸後、アルミニウム製ケース6に収納し、ケース6の開口部をパッキン7で封口してある。8、9は集電体1、2に接続されたリードである。

【0011】《実施例1》80gのオルトケイ酸エチルに250gのエタノールと200gの水および3gのH

Clを加えて、金属酸化物前駆体溶液を得た。これに、粒径5μmのフェノール樹脂系の活性炭粉末とアセチレンブラックを5：1の重量比に混合した混合粉末を300g加えて、十分に分散させてスラリーを調製した。そして、厚さ20μmのアルミエッチド箔からなる集電体を、この混合溶液に15秒間浸して、集電体上に分極性電極を製膜した。その後、空气中において100℃で1時間乾燥し、さらに、400℃で10分間熱処理することにより電極体を得た。

【0012】《実施例2》実施例1において、電極体を製膜し、100℃で1時間乾燥後、600℃で10分間熱処理した他は、実施例1と同様にして電極体を作製した。

【0013】《実施例3》混合粉末は、顆粒の粒径が1mmのフェノール樹脂系の顆粒状活性炭とアセチレンブラックを5：1の重量比に混合した。他の条件は、実施例1と同じにして電極体を作製した。

【0014】《実施例4》混合粉末は、長鎖方向に5μmに切断したフェノール樹脂系の活性炭繊維とアセチレンブラックを5：1の重量比に混合したものをを用いた。他の条件は、実施例1と同じにして電極体を作製した。

【0015】《実施例5》金属酸化物前駆体溶液は、60gのオルトケイ酸エチルと20gのチタニウムトリイソプロポキシドに250gのエタノールと200gの水を加えて作製した。他の条件は、実施例1と同じにして電極体を作製した。

【0016】《実施例6～8》実施例1、2または3と同様の組成比のスラリー2000ccをそれぞれ内径が140×140×120mmの容器に入れた。サイズが60×100×0.02mmのアルミニウム箔を前記容器のスラリーに浸漬し、これを正極とした。対極の負極としてサイズが60×100×0.2mmのステンレス鋼板(SUS304)を用いた。そして、正負両極間に3V/cmの直流電圧を加え、アルミニウム箔上に電極組成物を析出させた。その後、空气中において100℃で1時間乾燥し、さらに、400℃で10分間熱処理することにより、それぞれ実施例6、7、8の電極体を得た。

【0017】《比較例》粒径5μmのフェノール樹脂系の活性炭粉末、カルボキシメチルセルロースのアンモニウム塩及びアセチレンブラックを10：1、2：2の重量比に混合した。この混合粉末に対して重量比で3倍量のメタノールと5倍量の水を加えてスラリー状を調整した。そして、厚さ20μmのアルミエッチド箔からなる集電体をこのスラリーに15秒間浸して、集電体上に分極性電極を製膜した。その後、空气中において140℃で1時間乾燥し、25mm×400mmの大きさに切断して2枚の電極体を得た。

【0018】以上の各電極体について、赤外分光分析およびX線回折測定を行い、電極体の活性炭、アセチレン

ブラック以外の成分分析、電極体の水分量測定を行った。その結果を表1に示す。

【0019】

【表1】

	赤外分光分析結果	X線回折結果	水分量 (ppm)
実施例1	SiO ₂	非晶質(ゾル)	12
実施例2	SiO ₂	非晶質(ガラス)	8
実施例3	SiO ₂	非晶質(ゾル)	15
実施例4	SiO ₂	非晶質(ゾル)	14
実施例5	SiO ₂ 、TiO ₂	非晶質(ゾル)	10
実施例6	SiO ₂	非晶質(ゾル)	13
実施例7	SiO ₂	非晶質(ゾル)	14
実施例8	SiO ₂	非晶質(ゾル)	12
比較例	ガラス、 セラミックス	非晶質	573

【0020】次に、電極体にアルミニウムリードを取り付け、2枚の電極体がセパレータを介して対向するように捲回し、プロピレンカーボネートにテトラエチルアンモニウムパークロレイトを0.5mol/l溶解した電解液の中で真空引きすることにより、電解液を分極性電極およびセパレータに含浸した。その後、アルミニウムケースに挿入し、パッキンを用いて封口することによって、図1に示すような電気二重層キャパシタを作製した。

【0021】上のようにして作製したキャパシタについて、2.5Vの定電圧で1時間充電した後、100mAの定電流で放電し、初期電気二重層容量および初期直流抵抗を測定した。その後、75℃の恒温槽中において2.8Vの定電圧充電を行い、3000時間後の電気二重層容量および直流抵抗を測定する寿命試験を行った。容量変化率(ΔC)および抵抗変化率(ΔR)を表2に示す。

【0022】

【表2】

	ΔC (%)	ΔR (%)
実施例1	-1.5	2.2
実施例2	-1.1	1.8
実施例3	-1.4	2.1
実施例4	-1.3	2.1
実施例5	-1.2	1.9
実施例6	-1.6	2.1
実施例7	-1.4	2.0
実施例8	-1.5	2.1
比較例	-9.2	18.3

【0023】表1から明らかなように、実施例の電極体

は、活性炭、アセチレンブラック以外、 SiO_2 や TiO_2 などの無機系の乾燥ゲルまたはガラスで構成されており、電極体の水分量も極めて少ないことが分かる。これに対して、比較例の電極体は、水分量が多い。また、表2より、電気二重層キャパシタの電極体として用いた場合、実施例のものは、比較例に比べて容量変化率、抵抗変化率とも小さくなることがわかる。

【0024】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、容量や抵抗などの特性の安定した電気二重層キャパシタを与える分極性電極を得ることができる。

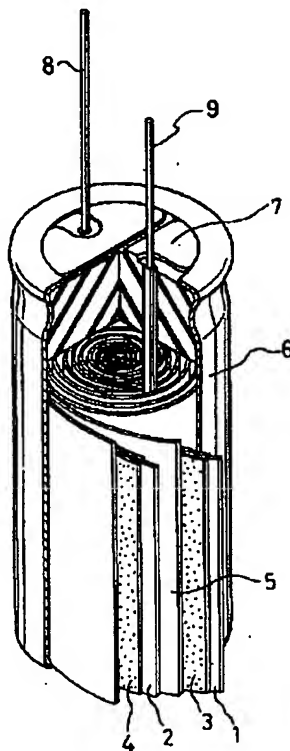
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例における捲回型電気二重層キャパシタの一部を分解した斜視図である。

【符号の説明】

- 1、2 集電体
- 3、4 分極性電極
- 5 セパレータ
- 6 アルミニウム製ケース
- 7 パッキン
- 8、9 リード

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 西田 和史
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 池田 正樹
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内